

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)	
)	
Won-bong CHOI et al.)	Group Art Unit: Unassigned
)	
Application No.: Unassigned)	Examiner: Unassigned
)	
Filed: June 24, 2003)	Confirmation No.: Unassigned
)	
For: CARBON NANOTUBES FOR FUEL)	
CELLS, METHOD FOR)	
MANUFACTURING THE SAME, AND)	
FUEL CELL USING THE SAME)	
)	

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Korean Patent Application No. 2002-44631

Filed: July 29, 2002

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: June 24, 2003

By: Charles F. Wieland Reg. No. 31979
for Charles F. Wieland
Registration No. 33,096

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620

**KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE**

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

Application Number: Patent Application No. 2002-44631

Date of Application: 29 July 2002

Applicant(s): Samsung SDI Co., Ltd.

20 August 2002

COMMISSIONER

1020020044631

2002/8/21

[Document Name] Patent Application

[Application Type] Patent

[Receiver] Commissioner

[Reference No.] 0008

[Filing Date] 2002.07.29

[IPC] C01B

[Title] Carbon nanotube for fuel cell, method for preparing the same and fuel cell using the carbon nanotube

[Applicant]

[Name] Samsung SDI Co., Ltd.

[Applicant code] 1-1998-001805-8

[Attorney]

[Name] Young-pil Lee

[Attorney's code] 9-1998-000334-6

[General Power of Attorney Registration No.] 1999-050326-4

[Attorney]

[Name] Hae-young Lee

[Attorney's code] 9-1999-000227-4

[General Power of Attorney Registration No.] 2000-004535-8

[Inventor]

[Name] CHOI, Won Bong

[I.D. No.] 630708-1840410

[Zip Code] 449-903

[Address] 103-1004 Poonglim Apt., Gugal 2-jigu, Gugal-ri
Kiheung-eub, Yongin-city, Gyunggi-do

[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]

[Name] CHU, Jae Uk

[I.D. No.] 711228-1174017

1020020044631

2002/8/21

[Zip Code] 423-051
[Address] 101-1802 Dongyang Apt., 55 Soha 1-dong
Gwangmyeong-city, Gyunggi-do
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]

[Name] PAK, Chan Ho
[I.D. No.] 680525-1551413
[Zip Code] 137-131
[Address] 108-206 Yangjae Woosung Apt., Yangjae 1-dong
Seocho-gu, Seoul
[Nationality] Republic of Korea

[Inventor]

[Name] CHANG, Hyuk
[I.D. No.] 621206-1047634
[Zip Code] 463-050
[Address] 503-1304 Samhwan Apt., Seohyeon-dong, Bundang-gu
Seongnam-city, Gyunggi-do
[Nationality] Republic of Korea

[Application Order] We respectively submit an application according to Art. 42 of
the Patent Law

Attorney
Attorney

Young-pil Lee
Hae-young Lee

[Fee]

[Basic page]	18 Sheet(s)	29,000 won
[Additional page]	0 Sheet(s)	0 won
[Priority claiming fee]	0 Case(s)	0 won
[Examination fee]	0 Claim(s)	0 won
[Total]	29,000 won	

[Enclosures] 1. Abstract and Specification (and Drawings)_1 copy



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 특허출원 2002년 제 44631 호
Application Number PATENT-2002-0044631

출원 년 월 일 : 2002년 07월 29일
Date of Application JUL 29, 2002

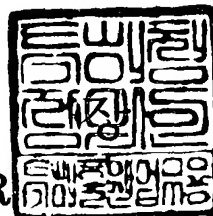
출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s) SAMSUNG SDI CO., LTD.



2002 년 08 월 20 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0008
【제출일자】	2002.07.29
【국제특허분류】	C01B
【발명의 명칭】	연료전지용 탄소나노튜브, 그 제조방법 및 이를 채용한 연료전지
【발명의 영문명칭】	Carbon nanotube for fuel cell, method for preparing the same and fuel cell using the carbon nanotube
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-050326-4
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-004535-8
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최원봉
【성명의 영문표기】	CHOI, Won Bong
【주민등록번호】	630708-1840410
【우편번호】	449-903
【주소】	경기도 용인시 기흥읍 구갈리 구갈2지구 풍림아파트 103동 1004호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	주제욱
【성명의 영문표기】	CHU, Jae Uk
【주민등록번호】	711228-1174017

【우편번호】	423-051
【주소】	경기도 광명시 소하1동 55번지 동양아파트 101동 1802호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	박찬호
【성명의 영문표기】	PAK, Chan Ho
【주민등록번호】	680525-1551413
【우편번호】	137-131
【주소】	서울특별시 서초구 양재1동 양재우성아파트 108동 206호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	장혁
【성명의 영문표기】	CHANG, Hyuk
【주민등록번호】	621206-1047634
【우편번호】	463-050
【주소】	경기도 성남시 분당구 서현동 삼환아파트 503동 1304호
【국적】	KR
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인 이영 필 (인) 대리인 이해영 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	18 면 29,000 원
【가산출원료】	0 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	0 항 0 원
【합계】	29,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

연료전지용 탄소나노튜브, 그 제조방법 및 이를 채용한 연료전지가 개시된다. 개시된 탄소나노튜브는, 분산도가 $0.3 \sim 5\text{mg}/\text{cm}^3$ 의 범위인 금속 촉매입자가 내 외벽에 균일하게 분산되어 있으며, 상기 나노튜브의 제조방법은 탄소기판상에 화학기상증착법 또는 플라즈마 화학기상증착법을 통하여 제조되는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 탄소나노튜브는 비표면적이 넓고 금속 촉매입자가 탄소나노튜브의 내 외부에 균일하게 분산되어 있기 때문에 연료전지의 전극으로 사용하는 경우 전극반응의 효율을 극대화시킬 수 있으며 본 발명에 의한 제조방법은 대면적의 전극을 제조할 수 있고, 공정을 단순화시킬 수 있기 때문에 경제성이 뛰어나며 연료전지의 전극에 직접 사용할 수 있다. 또한 본 발명에 따른 연료전지는 기존의 연료전지에 비해 연료전지의 성능이 매우 향상된다.

【대표도】

도 2

【명세서】

【발명의 명칭】

연료전지용 탄소나노튜브, 그 제조방법 및 이를 채용한 연료전지{Carbon nanotube for fuel cell, method for preparing the same and fuel cell using the carbon nanotube}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 연료전지의 구조를 나타내는 개략도이다.

도 2는 탄소전에 금속촉매입자가 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있는 SEM 사진이다.

도 3는 본 발명에 따른 연료전지용 탄소나노튜브의 SEM사진을 나타낸다.

도 4은 본 발명에 따른 연료전지용 탄소나노튜브의 TEM사진을 나타낸다.

도 5는 본 발명의 따른 제조방법에 사용되는 반응장치를 나타낸 장치도이다.

도 6는 본 발명에 따른 제조방법을 공정별로 나타내는 개략도로서 5(a)는 탄소기관에 촉매를 균일하게 분산시키는 공정이고, 5(b)는 균일하게 분산된 촉매위로 탄소나노튜브를 직접 성장시키는 공정이며, 5(c)는 탄소나노튜브 성장시 밀도를 조절하는 공정이고 5(d)는 탄소나노튜브 성장시 가지가 달리도록 조절하는 공정이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

1:반응기체

2:석영튜브

3:반응로

4:석영보트

5:기관

6:배출구

11, 21... 수소이온교환막 12, 22... 애노드 촉매층

13, 23... 캐소드 촉매층 14, 24... 애노드 지지층

15, 25... 캐소드 지지층 16, 26... 카본 플레이트

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<14> 본 발명은 탄소나노튜브에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 금속촉매가 내 외부에 균일하게 분산되어 있는 연료전지용 탄소나노튜브, 그 제조방법 및 이를 채용한 연료전지에 관한 것이다.

<15> 최근, 환경문제, 에너지원의 고갈과 더불어 연료전지 자동차의 실용화와 더불어, 높은 에너지 효율을 가지며 상온에서 작동이 가능하면서도 신뢰성이 있는 고성능 연료전지의 개발이 절실히 요구되어 있다. 이에 연료전지의 효율을 증가시킬 수 있는 고분자막의 개발또한 요구되고 있다.

<16> 연료전지는 연료 가스와 산화제 가스를 전기화학적으로 반응시켜 생기는 에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 새로운 발전시스템으로 이는 고온(500 내지 700℃)에서 작동하는 용융탄산염 전해질형 연료전지, 200℃ 근방에서 작동하는 인산전해질형 연료전지, 상온 내지 약 100℃ 이하에서 작동하는 알칼리 전해질형 연료전지, 고분자 전해질형 연료전지 등이 있다.

<17> 상기 고분자 전해질형 연료전지로는 수소 가스를 연료로 사용하는 수소 이온 교환막 연료전지(Proton Exchange Membrane Fuel Cell: PEMFC)과 액상의 메탄올을

직접 연료로 애노드에 공급하여 사용하는 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell: DMFC) 등이 있다. 고분자 전해질형 연료전지는 화석 에너지를 대체할 수 있는 미래의 청정 에너지원으로서, 출력밀도 및 에너지 전환효율이 높다. 또한, 상온에서 작동 가능하고 소형화 및 밀폐화가 가능하므로 무공해 자동차, 가정용 발전시스템, 이동통신 장비, 의료기기, 군사용 장비, 우주사업용 장비 등의 분야에 폭넓게 사용가능하다.

<18> PEMFC는 수소와 산소의 전기화학적 반응으로부터 직류의 전기를 생산해내는 전력생성 시스템으로서, 이러한 셀의 기본적인 구조는 도 1에 도시된 바와 같다.

<19> 도 1을 참조하면, 연료전지는 애노드와 캐소드사이에 수소 이온 교환막(11)이 개재되어 있는 구조를 갖고 있다.

<20> 상기 수소 이온 교환막(11)은 두께가 50 내지 200 μ m이며 고체 고분자 전해질로 되어 있고, 애노드와 캐소드는 각각 반응기체의 공급을 위한 지지층(14), (15)과 반응기체의 산화/환원반응이 일어나는 촉매층(12), (13)으로 되어 있는 가스확산전극(이하, 캐소드와 애노드를 통칭하여 가스 확산 전극"이라고 함)으로 이루어져 있다. 도 1에서 참고번호(16)는 가스 주입용 홈을 갖고 있는 카본 시트를 나타내며, 이는 집전체 기능도 수행한다.

<21> 상술한 바와 같은 구조를 갖는 PEMFC는 반응기체인 수소가 공급되면서 애노드에서는 산화반응이 일어나 수소 분자가 수소 이온과 전자로 전환된다. 이 때 수소 이온은 수소 이온교환막(11)을 거쳐 캐소드로 전달된다.

<22> 반면, 캐소드에서는 환원반응이 일어나 산소 분자가 전자를 받아 산소 이온으로 전환되며, 산소 이온은 애노드로부터의 수소 이온과 반응하여 물분자로 전환된다. 도 1에

도시되어 있는 바와 같이, PEMFC의 가스 확산 전극에서 촉매층(12), (13)은 지지층(14), (15) 상부에 각각 형성되어 있다. 이 때 지지층(14), (15)은 탄소천 또는 탄소종이로 이루어져 있고, 반응기체와 수소이온교환막(11)에 전달되는 물 및 반응 결과 생성된 물이 통과하기 쉽도록 표면처리되어 있다.

<23> 한편, 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell: DMFC)는, 상술한 PEMFC와 동일한 구조이나, 반응기체로서 수소 대신 액체상태의 메탄올을 애노드에 공급하여 촉매의 도움으로 산화반응이 일어나서 수소이온과 전자 및 이산화탄소가 발생된다. 이러한 DMFC는 PEMFC에 비하여 전지효율이 떨어지나, 액체 상태로 연료가 주입되므로 휴대용 전자기기용으로 응용하기가 보다 용이하다는 잇점이 있다.

<24> 연료전지에 있어 에너지밀도를 높여 출력밀도와 출력전압을 향상시키기 위해 전극, 연료, 전해질막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데, 특히 전극에 사용되는 촉매의 활성을 높이려는 시도가 이루어지고 있다. 이러한 촉매의 활성은 촉매의 반응표면적이 증가할수록 향상되므로 촉매의 입자지름을 수 nm의 크기로 줄여 반응 표면적을 증가시키고 전극에 균일하게 분포시킬 필요가 있다.

<25> 종래에는 탄소천 등으로 된 지지층에 백금 촉매 등을 페이스트화 하여 분산시켰으므로 분산도가 균일하지 않았으며 탄소담체의 표면적 및 전기전도도 성능이 만족스럽지 않다는 문제점이 있었다.

<26> 일본 공개공보 제JP2000-63112호에는 소량의 금속이 혼입된 탄소 타겟물질에 CO₂ 레이저광을 조사하여 금속이 혼입된 단층 카본나노튜브의 제조방법이 개시되어 있으나 레이저를 사용하기 때문에 탄소나노튜브가 성장할 수 있는 면적이 상당히 작을 수 밖에

없으며, 상기와 같이 제조된 탄소나노튜브를 페이스트에 혼합하여 전극에 코팅하는 단계의 공정을 더 거쳐야 하므로 공정이 복잡해진다는 단점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<27> 따라서, 본 발명이 이루고자하는 첫 번째 기술적 과제는 입자지름이 수 nm 이하인 금속 촉매가 내 외부에 걸쳐 고르게 분산되어 있으며 탄소기판위에 직접 성장된 탄소나노튜브를 제공하는 것이다.

<28> 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 상기 탄소나노튜브의 제조방법을 제공하는 것이다.

<29> 본 발명이 이루고자 하는 세 번째 기술적 과제는 상기 탄소나노튜브를 채용함으로써 효율이 향상된 연료전지를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<30> 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,

<31> 나노크기의 금속 촉매입자가 탄소나노튜브의 내 외벽에 균일하게 분산되어 있고, 상기 촉매입자의 분산도가 $0.3 \sim 5\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 범위이며, 탄소기판상에 직접성장된 것을 특징으로 하는 연료전지용 탄소나노튜브를 제공한다.

<32> 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 금속 촉매입자는 Pt, Ru, Fe 및 Co로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들의 혼합물인 것이 바람직하다.

<33> 또한, 상기 탄소기판은 탄소천 또는 탄소종이인 것이 바람직하다.

<34> 또한, 상기 탄소나노튜브는 가지모양인 것이 바람직하다.

<35> 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위해 본 발명은

- <36> 탄소기판 상에 금속촉매를 균일하게 분산시키는 단계;
- <37> 탄소 소스(source) 기체를 대기압하에서 일정 유량으로 주입하고 온도 400~900℃에서 1~120분간 반응시켜 탄소나노튜브를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브의 제조방법을 제공한다.
- <38> 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 탄소소스 기체는 에틸렌, 일산화탄소, 이산화탄소 또는 메탄인 것이 바람직하다.
- <39> 또한, 상기 탄소 기판 상에 금속 촉매를 분산시키는 전처리 과정은 전기이동법(electrophoresis), 용사(thermal spray), 스퍼터링 또는 화학기상증착법(chemical vapor deposition:CVD)인 것이 바람직하다.
- <40> 또한, 상기 탄소소스 기체를 플라즈마 상태로 하기 위하여 마이크로파 또는 라디오파를 가하는 단계를 추가로 더 포함하는 것이 바람직하다.
- <41> 본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 상기 탄소나노튜브가 가지형태로 성장하도록 조절하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- <42> 상기 탄소나노튜브를 가지형태로 성장하도록 조절하는 단계는 탄소나노튜브가 성장하는 도중 반응시간이 1 내지 120분이 경과한 후 수소기체 또는 암모니아기체와 같은 환원성 기체를 사용하거나, 탄소소스 기체의 유량, 반응온도 및 시간을 조절하는 것이 바람직하다.
- <43> 상기 세 번째 기술적 과제를 달성하기 위해 본 발명은 상기에서 얻어진 탄소나노튜브를 전극에 채용한 것을 특징으로 하는 연료전지를 제공한다.
- <44> 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

<45> 본 발명에 의한 탄소나노튜브는 탄소기판위에 직접성장된 것을 특징으로 한다. 이처럼 탄소기판위에 직접성장되었기 때문에 별도의 다른 공정을 요하지 않고 연료전지에 바로 사용할 수 있다는 장점이 있다. 특히, 본 발명에 따른 연료전지용 탄소나노튜브는 수직배향형이 아니고 가지모양의 구조를 가짐으로써 반응면적이 극대화되어 있으며 Pt, Ru, Fe 또는 Co촉매 입자를 단원계, 이원계, 삼원계 또는 그 이상의 혼합상태로 탄소나노튜브의 내벽 및 외벽에 균일하게 담지시킬 수 있고, 입자의 직경이 수 nm 크기로서 고르게 분산되어 있기 때문에 연료전지 전극반응의 효율을 극대화시킬 수 있다. 한편, 본 발명에 따르면 탄소나노튜브가 성장함과 동시에 금속 촉매입자가 상기 탄소나노튜브를 따라 올라가며 그 내벽과 외벽에 골고루 위치하기 때문에, 일단 탄소나노튜브의 격자 구조 속에 균일하게 분산된 나노사이즈의 촉매입자들은 외부력에 의해 영향을 받지 않을 정도로 안정하게 고정될 수 있다.

<46> 도 2는 본 발명에 따른 탄소나노튜브의 SEM사진을 나타낸다. 이를 통해 본 발명에 따른 탄소나노튜브는 수직배향형이 아니라 가지가 달린 상태로 성장되어 그 표면적이 넓다는 것을 알 수 있다.

<47> 도 3은 본 발명에 따른 가지달린 탄소나노튜브의 TEM사진을 나타내는데 탄소나노튜브 내에 검은 점처럼 나타나는 수많은 금속촉매입자를 볼 수 있으며, 탄소나노튜브의 표면에 흡착되는 금속 촉매입자는 검게, 내부에 흡착되는 금속 촉매입자는 흐리게 나타나 있는 것을 볼 수 있다. 상기 금속촉매입자의 분산도가 $0.3 \sim 5\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 범위인데, 상기 최하값 미만인 경우에는 금속촉매의 반응성이 부족하기 때문에 바람직하지 않으며, 상기 최상값을 초과하는 경우에는 촉매입자들이 뭉치는 경향이 있어 탄소나노튜브성장이 곤란하기 때문에 바람직하지 않다.

<48> 본 발명에 따른 연료전지용 탄소나노튜브의 제조방법에 의하면 별도의 에칭단계를 거치지 않더라도 탄소나노튜브가 성장함에 따라 금속촉매입자가 나노크기로 탄소나노튜브에 흡착분산되며 탄소나노튜브가 자라지만, 탄소나노튜브가 성장하기 시작한 다음에 수소 또는 암모니아기체를 사용하면 가지달린 탄소나노튜브를 제조할 수 있다. 이유는 탄소나노튜브가 자라면서 흡착된 금속촉매입자는 탄소나노튜브 내부 또는 외부에 흡착되게 되지만 탄소나노튜브에 묻혀있을 수 있기 때문에 수소수소 또는 암모니아기체가 에칭트기체로서 작용하여 에칭을 함으로써 또 다른 탄소나노튜브가 자랄 수 있는 핵으로서의 역할을 할 수 있게 되기 때문이다. 또한 상기 금속촉매입자가 산화된 상태로 존재할 수 있으므로 수소기체를 사용하면 상기 산화된 금속촉매 입자를 환원시킴으로써 촉매입자들의 활성을 높여 가지모양의 탄소나노튜브를 성장시키는 역할을 한다. 한편, 이러한 방법 이외에도 탄소소스 기체를 유입시키면서 그 유량, 반응온도 및 시간을 적절히 조절하면 금속촉매 입자가 탄소나노튜브를 따라 올라가며 가지달린 탄소나노튜브가 생성될 수 있다.

<49> 본 발명에 의한 연료전지용 탄소나노튜브의 제조방법에 있어서, 탄소기판 상에 금속촉매를 균일하게 분산시키는 단계는 전기이동법 (electrophoresis) 용사(thermal spray) 스퍼터링 또는 화학기상증착법(chemical vapor deposition:CVD)에 의하는 것이 바람직하지만 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 범위 내의 기타 다른 방법도 사용될 수 있다. 도 4는 본 발명의 따른 제조방법에 사용되는 반응장치를 나타낸다. 기판을 끼울 수 있는 홈이 있는 석영 보트에 상기 탄소기판을 장착한 다음, 석영 튜브 반응기안의 중앙에 위치시킨다. 그 다음으로 아르곤 또는 질소 기체를 반응기에 대기압으로 흘려보낸다. 다음으로 탄소 소스(source) 기체를 대기압하에서 일정 유량으로 주입

하고 온도 400~900℃에서 1~120분간 반응시켜 탄소나노튜브를 제조하는데 본 발명에 사용되는 탄소 소스 기체는 에틸렌, 일산화탄소, 이산화탄소 또는 메탄인 것이 바람직하지만 당업자에게 자명한 한도내에서 통상의 다른 기체도 사용될 수 있다. 나노튜브 합성시 400℃ 미만의 온도인 경우에는 탄소입자가 생성되어 나노튜브를 얻을 수 없고, 900℃를 초과하는 경우에는 사용되는 금속촉매 입자의 활성이 감소되며, 탄소나노튜브의 성장량이 급격히 감소하는 문제점이 있기 때문에 바람직하지 않다. 탄소 소스의 공급 유량은 10~1000sccm인 것이 바람직한데, 10sccm 미만인 경우에는 탄소나노튜브 합성에 충분한 탄소 소스가 공급되기 어려우며, 1000sccm을 초과하는 경우에는 탄소나노튜브가 합성되고 남은 여분의 탄소 소스가 탄소입자로서 탄소나노튜브에 붙는다는 문제가 있기 때문에 바람직하지 않다. 도 5는 본 발명에 따른 제조방법을 공정별로 나타내는 개략도이다.

<50> 탄소나노튜브를 성장시키는 기관은 탄소천 또는 탄소종이 등의 탄소기관인 것이 바람직한데, 이처럼 탄소기관을 사용함으로써 연료전지용 전극의 제조공정을 단순화시킬 수 있기 때문이다. 즉, 종래의 전극제조공정은 탄소천 등으로 된 지지층에 백금 촉매 등을 페이스트화하여 분산시켜 사용하거나 촉매가 분산된 탄소나노튜브를 페이스트화하여 사용함으로써, 전극물질의 처리과정, 촉매 담지과정 및 최종적으로 전극을 제조하는 과정 등 여러 단계로 분리되어 있었기 때문에 공정이 복잡하였으나 전극용 탄소기관상에 촉매가 분산된 탄소나노튜브를 직접 성장시킴으로써 이러한 전극의 제조공정을 획기적으로 단순화시켜 제품의 단가를 낮출 수 있다는 장점이 있다.

<51> 한편, 본 발명에 따른 연료전지용 탄소나노튜브를 제조하는 방법은 통상의 화학기상증착법 뿐만 아니라 플라즈마 화학기상증착법(PECVD; Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)을 사용할 수도 있다. 플라즈마 화학기상증착법은, 금속촉매가 존재하는 반

용기의 두 전극 사이에 탄소소스 기체를 주입시키며, 마이크로파 또는 라디오파에 의해 상기 기체를 플라즈마로 변형시켜 그 에너지에 의해 전극상에 탄소나노튜브를 성장시키는 방법이다. 플라즈마란 글로우 방전에 의해 생성된 자유전자가 충분한 에너지를 얻어 가스 분자들과 충돌할 때 가스 이온이 생성되며 생성된 이온과 전자들의 집합을 의미한다.

<52> 연료전지는 사용되는 전해질의 종류에 따라 알칼리형, 인산형, 용융탄산염형, 고체산화물형 및 고체고분자전해질형로 분류할 수 있는데, 여기서, 백금촉매를 필요로 하는 연료전지는 알칼리형, 인산형, 고체고분자전해질형 연료전지이다. 따라서, 본 발명에 따른 가지달린 탄소나노튜브를 채용한 전극은 알칼리형 연료전지, 인산형 연료전지 및 고체고분자전해질형 연료전지에 사용할 수 있다. 또한 직접메탄올연료전지의 구조는 고체고분자전해질형 연료전지와 동일하기 때문에 이 경우에도 사용이 가능하다.

<53> 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하나 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

<54> 실시예 1

<55> 기관역할을 하는 발수처리된 탄소종이에 금속촉매 Pt 를 전기분산법을 이용하여 1 분동안 분산시키고, SEM-EDS를 통해 Pt가 균일하게 도포되었음을 확인하였다.(도 2참조) 이처럼 Fe_2O_3 가 분산된 탄소전 기관을 석영 보트에 장착한 다른 석영 튜브 반응기 안의 중앙에 위치시켰다. 온도를 500 °C상승시키는 동안 아르곤 기체를 500 sccm(standard cubic centimeter per minute)으로 반응기에 대기압으로 퍼징하였다. 반응온도 800 °C에서 탄소소스기체로서 아세틸렌을 사용하고 대기압하에서 10 sccm의 유량으로 60분동안 흘려보내 탄소나노튜브를 합성하였다. 그 다음, 아르곤 기체를 300 sccm으로 반응기에

대기압으로 흘려보내면서 상기에서 얻어진 탄소나노튜브의 온도를 실온까지 낮추어 Pt 입자가 균일하게 분산된 탄소나노튜브를 얻을 수 있었다(촉매의 분산도: $1\text{mg}/\text{cm}^2$).

<56> 실시예 2

<57> Pt 대신에 Fe_2O_3 촉매를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 Fe 입자가 균일하게 분산된 탄소나노튜브를 합성하였다(촉매의 분산도: $2\text{mg}/\text{cm}^2$).

<58> 실시예 3

<59> 상기 실시예 1에서 탄소소스기체를 흘려보내면서 탄소나노튜브를 합성하는 단계에서, 그 시간이 10분이 경과하여 탄소나노튜브가 어느 정도 생성된 후에, 수소기체를 50sccm으로 20분간 흘려보낸 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 가지달린 탄소나노튜브를 합성하였다(촉매의 분산도: $5\text{mg}/\text{cm}^2$).

【발명의 효과】

<60> 상기에서 살펴본 바와 같이 본 발명에 따른 연료전지용 탄소나노튜브는 입자직경이 수 nm 이하인 금속촉매 입자가 탄소나노튜브의 내, 외벽에 균일하게 분산되어 있으며, 비표면적이 넓어 연료전지의 전극으로 사용하는 경우 전극반응의 효율을 극대화시킬 수 있다. 특히 전극용 탄소기판위에 직접 성장시켰기 때문에 별도의 공정없이 연료전지에 바로 사용할 수 있으며, 가지달린 형태로 제조되는 경우에는 비표면적이 더욱 넓어지는 장점이 있고, 금속촉매를 단원계, 이원계, 삼원계 또는 그 이상으로 혼합하여 사용할 수 있기 때문에 애노드전극은 물론 캐소드전극으로도 사용할 수 있다. 한편, 본 발명에 따른 가지달린 탄소나노튜브의 제조방법에 의하면 화학기상증착법 또는 플라즈마 화학기상증착법에 의하기 때문에 대면적의 전극을 제조할 수 있으며, 탄소기판에 탄소나노튜브를

직접 성장시키기 때문에 제조공정이 단순화되어 경제성이 뛰어나며 연료전지의 전극에 직접 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 연료전지는 기존의 연료전지에 비해 연료전지의 성능이 매우 향상된다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

나노크기의 금속 촉매입자가 탄소나노튜브의 내 외벽에 균일하게 분산되어 있고, 상기 촉매입자의 분산도가 $0.3 \sim 5\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 범위이며, 탄소기판상에 직접성장된 것 특징으로 하는 연료전지용 탄소나노튜브.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 금속 촉매입자는 Pt, Ru, Fe 및 Co로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 연료전지용 탄소나노튜브.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 상기 탄소기판은 탄소천 또는 탄소종이인 것을 특징으로 하는 연료전지용 탄소나노튜브.

【청구항 4】

제 1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브는 가지모양인 것을 특징으로 하는 연료전지용 탄소나노튜브.

【청구항 5】

탄소기판 상에 금속촉매를 균일하게 분산시키는 단계;

탄소 소스(source) 기체를 대기압하에서 일정 유량으로 주입하고 온도 $400 \sim 900^\circ\text{C}$ 에서 1~120분간 반응시켜 탄소나노튜브를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 탄소나노튜브의 제조방법

【청구항 6】

제 5항에 있어서, 상기 탄소소스 기체는 에틸렌, 일산화탄소, 이산화탄소 또는 메탄인 것을 특징으로 하는 연료전지용 탄소나노튜브의 제조방법.

【청구항 7】

제 5항에 있어서, 상기 탄소 기판 상에 금속 촉매를 분산시키는 전처리 과정은 전기이동법, 용사, 스퍼터링 또는 화학기상증착법인 것을 특징으로 하는 연료전지용 탄소나노튜브의 제조방법.

【청구항 8】

제 5항에 있어서, 상기 탄소소스 기체를 플라즈마 상태로 하기 위하여 마이크로파 또는 라디오파를 가하는 단계를 추가로 더 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 탄소나노튜브의 제조방법.

【청구항 9】

제 5항에 있어서, 상기 탄소나노튜브를 가지형태로 성장하도록 조절하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 탄소나노튜브의 제조방법.

【청구항 10】

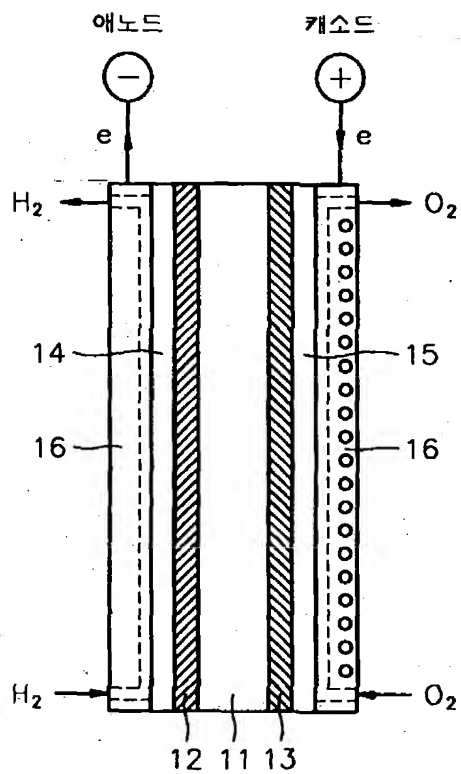
제 9항에 있어서, 상기 탄소나노튜브를 가지형태로 성장하도록 조절하는 단계는 탄소나노튜브가 성장하는 도중 반응시간이 1 내지 120분이 경과한 후 수소기체 또는 암모니아기체와 같은 환원성 기체를 사용하거나, 탄소소스 기체의 유량, 반응온도 및 시간을 조절하는 것을 특징으로 하는 연료전지용 탄소나노튜브의 제조방법.

【청구항 11】

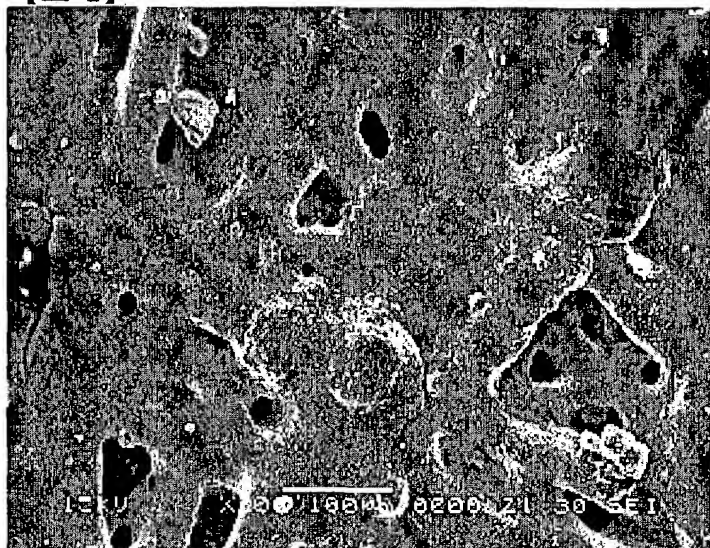
제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 의한 탄소나노튜브를 전극에 채용한 것을 특징으로 하는 연료전지.

【도면】

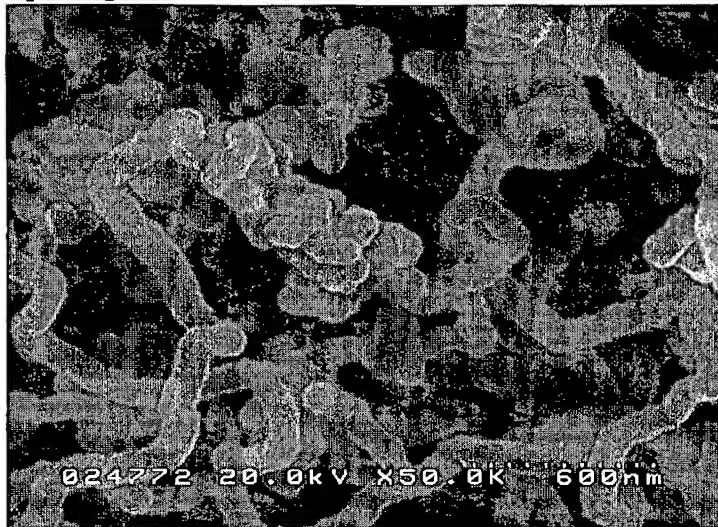
【도 1】



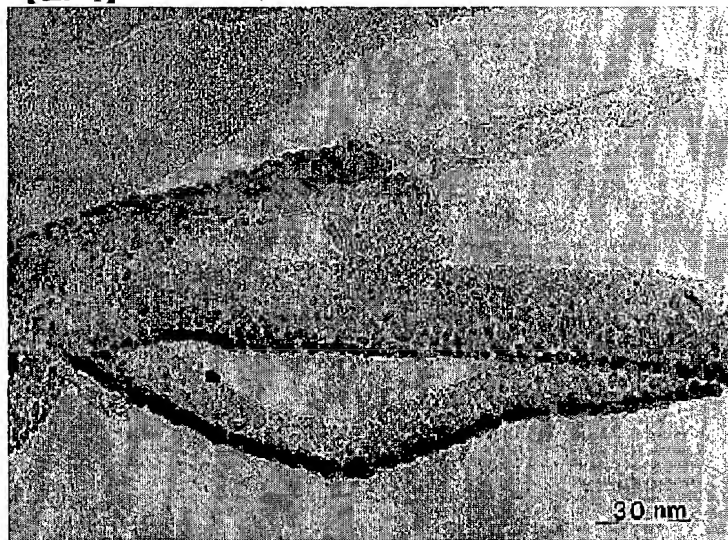
【도 2】



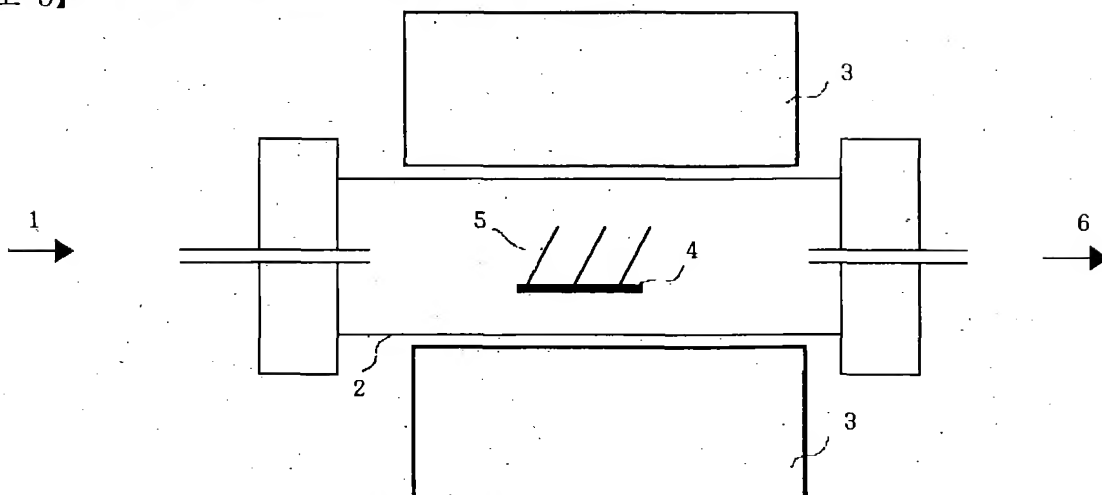
【도 3】



【도 4】



【도 5】



【도 6】

